



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009109718/28, 17.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.03.2009

(45) Опубликовано: 20.09.2010 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1323928 A1, 15.07.1987. US 2004063372
A1, 01.04.2004. JP 62013483 A, 22.01.1987. RU
221746 C2, 27.11.2003.

Адрес для переписки:
620041, г.Екатеринбург, ГСП-170, ул. С.
Ковалевской, 18, Институт физики металлов
УрО РАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Курмаев Эрнст Загидович (RU),
Мильман Игорь Игоревич (RU),
Литовченко Евгений Николаевич (RU),
Соловьев Сергей Николаевич (RU),
Ревков Иван Григорьевич (RU),
Федоренко Виктор Васильевич (RU),
Бунтов Евгений Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт физики металлов Уральского
отделения Российской Академии Наук,
государственное учреждение (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛИТЕЛЬНОГО ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ ОПТИЧЕСКИХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения люминесцентных излучателей оптических фотонов видимого и инфракрасного диапазона длин волн, основанных на длительном послесвечении люминофоров, после прекращения их возбуждения ионизирующим излучением. Суть способа заключается в том, что люминофор оптического излучателя на основе наноструктурной керамики на основе $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$ облучают излучением рентгеновского диапазона энергий или электронами с энергией 10-300 КэВ и дозой $10\text{--}10^3$ Гр, после чего облучение прерывают, а для регенерации снижающейся со временем интенсивности люминесценции до требуемого уровня интенсивности облучение вещества люминофора ионизирующим излучением

повторяют многократно, а для возбуждения всплеск интенсивности послесвечения используют кратковременную оптическую стимуляцию. Технический результат - расширение функциональных возможностей контроля фотоприемных устройств, повышение уровня радиационной и экологической безопасности. 5 ил., 1 табл.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
F21K 2/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2009109718/28**, 17.03.2009

(24) Effective date for property rights:
17.03.2009

(45) Date of publication: **20.09.2010 Bull. 26**

Mail address:

**620041, g.Ekaterinburg, GSP-170, ul. S.
Kovalevskoj, 18, Institut fiziki metallov UrO
RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Kurmaev Ehrnst Zagidovich (RU),
Mil'man Igor' Igorevich (RU),
Litovchenko Evgenij Nikolaevich (RU),
Solov'ev Sergej Nikolaevich (RU),
Revkov Ivan Grigor'evich (RU),
Fedorenko Viktor Vasil'evich (RU),
Buntov Evgenij Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut fiziki metallov Ural'skogo otdelenija
Rossijskoj Akademii Nauk, gosudarstvennoe
uchrezhdenie (RU)**

(54) METHOD OF OBTAINING LONG PHOSPHOR PERSISTENCE OF OPTICAL EMITTERS

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: optical emitter phosphor based on a nanostructure ceramic based on $\text{Be}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$ is exposed to radiation in the X-ray energy range or to electrons with energy of 10-300 keV and dose of $10\text{-}10^3$ Gy, after which exposure is stopped. In order to regenerate luminescence intensity which drops with time to the required level, material of the phosphor is repeatedly exposed to ionising radiation and short-term optical stimulation is used to excite flashes of afterglow intensity.

EFFECT: broader functional capabilities of

controlling photodetector devices, high level of radiation and environmental protection.

5 dwg, 1 tbl



Фиг. 1

Изобретение относится к способу получения люминесцентных излучателей оптических фотонов видимого и инфракрасного диапазона длин волн, основанных на длительном послесвечении люминофоров, после прекращения их возбуждения ионизирующим излучением. Оно может быть использовано для настройки

5 фотоприемных трактов в термолюминесцентной дозиметрии, ядерной спектроскопии, при проведении фотометрических исследований с помощью спектрофотометров, флуориметров и других оптических приборов, основанных на регистрации слабых и сверхслабых световых потоков в широком интервале длин волн.

10 В настоящее время распространение получили радиолюминесцентные излучатели (РЛИ) оптических фотонов, представляющие собой фиксированное в пространстве и времени сочетание радиоактивных веществ и люминофора. Основой способа получения оптических фотонов в РЛИ является превращение энергии ионизирующего излучения в веществе люминофора, освобождающейся при распаде радионуклида, в

15 энергию излучения оптического диапазона. Конструкция РЛИ изолирована от внешней среды герметизацией и имеет выходное окно для вывода оптических фотонов. Интенсивность радиолюминесцентного излучения регулируется активностью, типом используемого радионуклида, а его спектральный состав - природой

20 радиолюминофора и типом примесного активаторного иона.

В литературе описаны способы получения радиолюминесцентных излучателей (Г.А. Михальченко. Радиолюминесцентные излучатели. М.: Энергоатомиздат, 1988) с использованием твердых, жидких и газообразных сред, преобразующих в реальном времени энергию ионизирующего излучения в энергию оптических фотонов

25 различного спектрального диапазона. Вместе с тем, РЛИ обладают рядом существенных недостатком, главными из которых являются следующие.

1. Биологическая опасность при долговременных применениях.
2. Потенциальная опасность радиоактивного заражения окружающей среды при
- 30 разгерметизации в процессе изготовления, эксплуатации, хранения или в результате террористических атак.
3. Дестабилизация радиолюминесцентных характеристик из-за твердофазных химических взаимодействий между радиоактивным веществом и кристаллофосфором, стимулируемых высокой мощностью дозы (0,1-1,0 Гр/с).

35 Следует отметить, что на практике, в подавляющем числе случаев, использование РЛИ для поверки и калибровки оптико-электронных приемников носит эпизодический характер, время непосредственной работы с ними несоизмеримо меньше назначенного срока эксплуатации источника. Таким образом, большую часть

40 своего ресурса РЛИ находятся в положении хранения, требующего соблюдения норм и правил хранения радиоактивных источников, что создает дополнительные материальные затраты при организации работ с использованием РЛИ. Поэтому является актуальным создание источников оптических фотонов, способных в определенных случаях заменить РЛИ, без использования в них радиоактивных

45 элементов.

Другой способ получения длительного послесвечения, положенный в основу создания нерадиоактивных люминесцентных излучателей, основан на способности некоторых люминофоров испускать оптические фотоны после прекращения их

50 предварительного возбуждения. В приведенной ниже таблице представлены технические данные по химическому составу некоторых светоаккумулирующих люминофоров с длительным послесвечением, их обозначению, спектральной области и времени послесвечения (www.luminophor.ru/new/phLongAfter.htm).

Таблица			
Область люминесценции	Тип люминофора	Химическая формула	Период послесвечения
Зеленая	FV-540-1	ZnS:Cu	1-2 часа
Зеленая	FV-530D	SrAl ₂ O ₄ :Eu, Dy	8-10 часов*
Бирюзовый	AV-490D	(Ca,Sr)Al ₂ O ₄ :Eu, Dy	8-10 часов
Фиолетово-голубой	FV-440D	CaAl ₂ O ₄ :Eu, Dy	8-10 часов
* По сложившейся в технической литературе терминологии послесвечение светоизлучающих люминофоров 8-10 часов считается длительным или сверхдлительным			

Новейший эффективный светоизлучающий люминофор «Пента Л-1» (ТУ 2149-044-40245042-2003, www.kraspenta.ru) представляет собой порошок бледного желто-зеленого цвета с размером частиц 1-200 микрон. Спектр возбуждения излучения: видимый или УФ-свет, спектр излучения от 420 до 530 нм, период послесвечения до 8 часов.

Из приведенных выше примеров следует, что известные способы возбуждения люминесценции люминофоров путем предварительного облучения материала фотонным излучением видимого или ультрафиолетового диапазона позволяют использовать ее в качестве источника оптических фотонов.

Недостатком светоизлучающих люминофоров, приведенных в таблице, и новейшего из них «Пента Л-1» является то, что спектры их свечения соответствуют видимой области, что не позволяет использовать их в ультрафиолетовом и ближнем инфракрасном диапазонах. Последнее особенно важно в связи с интенсивным применением нового класса фотоприемных устройств на базе р-і-п диодов, область спектральной чувствительности которых соответствует диапазону 600-1000 нм (G.F.Knoll. Radiation detection and Measurement. Third edition. John Wiley & Sons, Inc. 1999, p.289). Другим недостатком этой группы светоизлучающих люминофоров является необходимость применения их в виде порошка и невозможность компактирования из-за сильного поглощения возбуждающего ультрафиолетового излучения в плотном материале.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому следует считать способ получения длительного ультрафиолетового послесвечения люминофоров на основе BeO и Li₂O-MgO-SiO₂-Ce (Патент РФ №2345274). В этом способе, принятом за прототип, для получения длительного ультрафиолетового послесвечения люминофоров оптических излучателей на основе BeO и Li₂O-MgO-SiO₂-Ce облучают излучением рентгеновского диапазона энергий или электронами с энергией 10-300 КэВ и дозой 10-10⁴ Гр, после чего излучение прерывают, а для регенерации снижающейся со временем интенсивности люминесценции до требуемого уровня облучение вещества люминофора повторяют многократно. В спектре свечения таких люминофоров доминирует одна полоса с максимумом около 400 нм, что не позволяет использовать их для контроля фотоприемников на базе фотоэлектронных умножителей и р-і-п диодов со спектральными характеристиками чувствительности в диапазоне 600-1000 нм.

В основу изобретения положена задача расширения границ спектра длительного послесвечения люминофоров от 300 до 800 нм, т.е. до диапазона длин волн, совпадающего со спектральной обнаружительной способностью большинства фотоэлектронных, полупроводниковых и тепловых приемников излучений (М.Д.Аксененко, М.Л.Бараночников. Приемники оптического излучения. М.: Радио и связь. 1987. С.296).

Решение поставленной технической задачи достигается тем, что для возбуждения

длительной люминесценции в диапазоне 300-800 нм выбирают люминофор на основе наноструктурной керамики $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$, для его облучения используют ионизирующее излучение: рентгеновское или электронное с энергиями 10-300 КэВ и дозой $10\text{-}10^3$ Гр. Интенсивность возбужденной ионизирующим излучением люминесценции в произвольный момент времени в цикле высвечивания дополнительно повышают в несколько десятков раз путем кратковременного освещения люминофора оптическим излучением видимого диапазона длин волн. Для регенерации снижающейся со временем интенсивности люминесценции и восстановления нового цикла высвечивания облучение вещества люминофора излучателя ионизирующим излучением повторяют многократно.

Нижняя граница энергии ионизирующего излучения обусловлена необходимостью возбуждения достаточного количества объемных слоев люминофора за счет проникающей способности возбуждающего излучения.

Верхняя граница энергии ионизирующего излучения обусловлена необходимостью объемного возбуждения люминофора толщиной 1-2 мм, не приводя при этом к химической деструкции материала люминофора, образованию новых дефектов, способных изменить требуемые свойства материала.

Нижняя граница дозы облучения связана с минимальным уровнем послесвечения люминофора, пригодного для обнаружения оптико-электронными приемниками.

Верхняя граница дозы облучения связана с насыщением излучательной способности люминофоров.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в следующем.

В предлагаемом способе материал люминофора облучается при комнатной температуре рентгеновским или электронным излучением в выбранном диапазоне энергий и доз. Образовавшиеся под действием излучения свободные заряды, электроны и дырки будут захватываться ловушками, обусловленными собственными или примесными дефектами, всегда присутствующими в материале люминофора. Для получения послесвечения требуемой длины волны люминофор выбирают специального химического состава. Среди ловушек, захвативших свободные заряды, будут и такие, энергетическая глубина которых относительно невелика, и они будут термически нестабильны при комнатной температуре. Такие ловушки спонтанно во времени будут терять захваченные носители, рекомбинация которых с зарядами противоположного знака сопровождается люминесценцией. Длительность послесвечения регулируется дозой облучения, а спектральный состав - природой материала фосфора. Интенсивность свечения и его регенерацию можно задавать на любом уровне многократным облучением ионизирующим излучением.

В результате применения описанного способа удастся получить компактный, автономный, нерадиоактивный, регенерируемый люминесцентный излучатель оптических фотонов в диапазоне длин волн 300-800 нм с пиком в полосе 400 и 700 нм с длительностью послесвечения более нескольких десятков часов. Излучатель может иметь форму пластины с площадью поверхности около 1 см^2 и толщиной 0,5-1,0 мм, что делает удобным его помещение в малогабаритные и труднодоступные места оптических систем.

Реализация предлагаемого способа получения сверхдлительного послесвечения люминофоров на основе $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$ иллюстрируется представленными ниже чертежами.

Фиг.1. Интегральный выход рентгенолюминесценции и послесвечения образцов наноструктурных керамик на основе $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$, $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4})\text{O}_4$,

$\text{Be}_2(\text{Si}_{0,4}\text{Ge}_{0,6})\text{O}_4$, $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8})\text{O}_4$. Облучение рентгеновским излучением (40 кВ, 10 мА, W, D=10² Гр).

Фиг.2. Зависимость интенсивности послесвечения наноструктурной керамики на основе $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$ от времени спустя 5 часов после окончания предварительного облучения рентгеновским излучением (40 кВ, 10 мА, W, D=10 Гр).

Фиг.3. Оптический спектр послесвечения наноструктурной керамики на основе $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$, возбужденный электронным пучком дозой 100 Гр.

Фиг.4. Спектр фосфоресценции литиевого стекла, легированного церием $\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2\text{-Ce}$, возбужденный по способу, принятому за прототип.

Фиг.5. Послесвечение люминофора на основе наноструктурной керамики $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$. 1 - после возбуждения рентгеновским излучением; 2 и 3 - индуцированное послесвечение вспышками света мощностью 2 мВт с длиной волны 480 нм в течение 60 и 10 секунд соответственно.

1. Образцы и оборудование

Для проверки работоспособности предлагаемого способа использовались образцы синтезированных наноструктурных керамик с вариацией содержания кремния и германия $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$, $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4})\text{O}_4$, $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,4}\text{Ge}_{0,6})\text{O}_4$, $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8})\text{O}_4$. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки толщиной около 1 мм и площадью поверхности около 1 мм². Облучение проводилось с помощью рентгеновского аппарата типа УРС-55 или импульсного электронного ускорителя типа Мир-2Д, снабженного трубкой с выпуском электронов. Интегральное свечение образцов в момент облучения (радиолуминесценция) и после действия облучения регистрировалось фотоэлектронным умножителем типа ФЭУ-142, спектральный состав свечения измерялся с помощью монохроматора ДМР-4, снабженного фотоэлектронным умножителем типа ФЭУ-106. Сравнительный анализ интегрального выхода рентгенолуминесценции и послесвечения (Фиг.1) показал, что наиболее эффективным является люминофор на базе наноструктурной керамики $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$. Это соединение и было выбрано для решения поставленной в предлагаемом изобретении задачи.

2. Методика реализации предлагаемого способа

2.1. На Фиг.2 приведена зависимость интенсивности послесвечения $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$ от времени спустя 5 часов после окончания предварительного облучения рентгеновским излучением (40 кВ, 10 мА, W, D=10 Гр). Подобные измерения были проведены при облучении дозами 1·10² и 1·10³ Гр. Характер кривых при этом не отличался от приведенной на Фиг.1, они смещались параллельно кривой Фиг.2 вверх по оси интенсивности послесвечения в соответствии с дозами облучения. С ростом дозы облучения увеличивается интенсивность и длительность послесвечения. Область с особенно медленным затуханием фосфоресценции при t>5 часов после облучения экстраполируется уравнениями:

$$I(t) = 350 \exp(-0,029 \cdot t) \quad (D = 1 \cdot 10^2 \text{ Гр}), \quad (1)$$

$$I(t) = 17500 \exp(-0,029 \cdot t) \quad (D = 1 \cdot 10^2 \text{ Гр}), \quad (2)$$

$$I(t) = 21000 \exp(-0,029 \cdot t) \quad (D = 1 \cdot 10^3 \text{ Гр}), \quad (3)$$

где I(t) - интенсивность люминесценции, имп./с; t - время после окончания облучения, часы; 0,029 - постоянная затухания, 1/час.

Анализ уравнений (1-3) и опыт показывают, что измеряемая интенсивность фосфоресценции, на один-два порядка превышающая собственный фон использованного фотоприемника, равный 1-5 имп./с, может быть обнаружена

спустя 200-300 часов после облучения. Указанный интервал времени является достаточным для практического применения предложенного изобретения. Кроме того, в отличие от способа, принятого за прототип, для возбуждения длительного послесвечения по предлагаемому способу, благодаря чрезвычайно развитой

5 эффективной поверхности наноструктурной формы керамики $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$, на порядок снижен диапазон дозы облучения.

2.2. На Фиг.3 приведен спектр флуоресценции наноструктурной керамики, а на Фиг.4 - спектр послесвечения люминофора, полученного по способу, принятому за прототип. Сравнение двух этих спектров показывает, что в спектре послесвечения люминофора, возбужденного по предлагаемому способу, содержатся все компоненты спектра, возбужденного по способу, принятому за прототип, а их главное отличие состоит в том, что спектр послесвечения, возбужденный по предлагаемому способу,

15 более широкополосен (250-800 нм), имеет хорошо выраженную полосу в ближней инфракрасной области (около 700 нм), примерно равное соотношение интенсивностей полос около 400 и 700 нм. Совокупность отмеченных отличий в спектрах послесвечения люминофоров, возбужденных по предлагаемому способу и принятому за прототип, существенно расширяет класс контролируемых с помощью

20 регенерируемых люминесцентных излучателей оптических фотонов фотоприемников.

2.3. В процессе реализации предлагаемого способа обнаружился эффект светочувствительности применяемого люминофора, заключающийся в том, что освещение возбужденного ионизирующим излучением люминофора видимым светом приводит к росту интенсивности послесвечения на один-два порядка относительно

25 уровня свечения, возбужденного только ионизирующим излучением. Эффект наблюдается только после облучения люминофора ионизирующим излучением. Без такого предварительного возбуждения освещением люминофора видимым и ультрафиолетовым диапазоном длин волн светочувствительность люминофора не

30 наблюдалась.

Проведенные исследования показали, что используемое в предлагаемом изобретении соединение является эффективным запасающим термолюминофором. На кривой его термовысвечивания после возбуждения ионизирующим излучением и спада интенсивности послесвечения до уровня фона имеются два пика около 300

35 и 500°C. Интенсивность пика при 300°C снижалась, если перед измерением термолюминесценции люминофор освещался видимым светом. Величина этого снижения зависела от длины волны, интенсивности и времени освещения люминофора. Анализ этих фактов позволяет заключить, что физической причиной

40 светочувствительности является оптически стимулированное переселение носителей заряда с глубоких ловушек на более мелкие, опустошение которых происходит уже при комнатной температуре, их рекомбинация усиливает интенсивность послесвечения.

Таким образом, имеется возможность в произвольно взятый момент времени в цикле послесвечения и за его пределами, индуцированного ионизирующим излучением,

45 с помощью оптического возбуждения, вызвать резкое увеличение интенсивности послесвечения. Эта возможность позволяет помимо спектральной чувствительности контролировать динамический диапазон фотоприемников.

2.4. Для установления оптимальных режимов оптически стимулированных вспышек на кривой послесвечения в качестве источника света использовался оптический

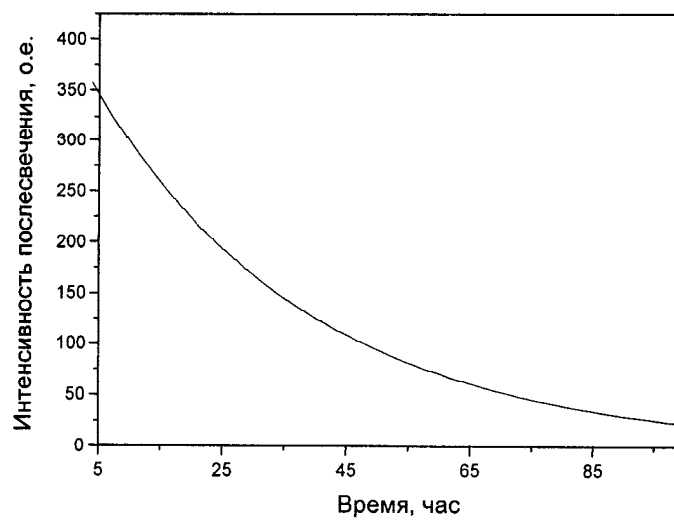
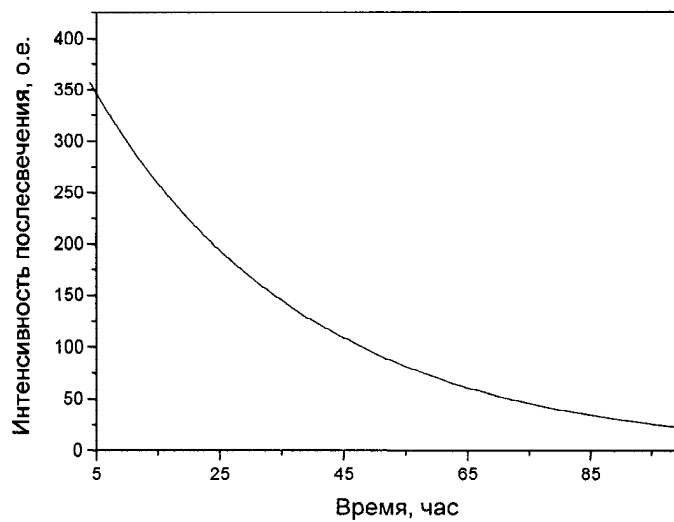
50 монохроматор и лампа накаливания. Проведенные измерения показали, что наиболее эффективное возбуждение реализуется светом с длиной волны в диапазоне 450-500 нм. Энергия квантов такой длины волны соответствует оптической глубине ловушек,

ответственных за термолюминесцентный пик около 300°С. Оптимальное время оптической стимуляции составляло 10-60 секунд. Оптимальная мощность оптического излучения в месте расположения люминофора составляла 1-5 мВт. Результаты этих измерений представлены на Фиг.5. На этом чертеже кривой 1 представлено послесвечение люминофора на основе наноструктурной керамики $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$, кривыми 2 и 3 - индуцированное вспышками света с длиной волны 480 нм в течение 60 и 10 секунд соответственно.

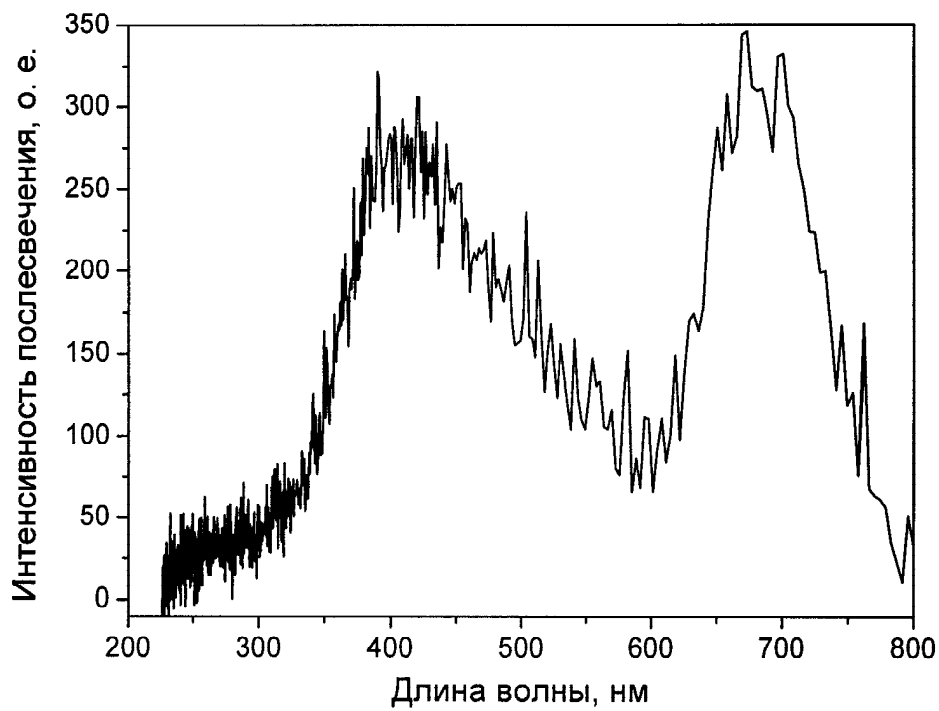
Приведенные фигуры показывают возможность получения сверхдлительного свечения люминофоров малогабаритных, регенерируемых излучателей оптических фотонов на основе наноструктурной керамики $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$, не связанной с применением радиоактивных изотопов.

Формула изобретения

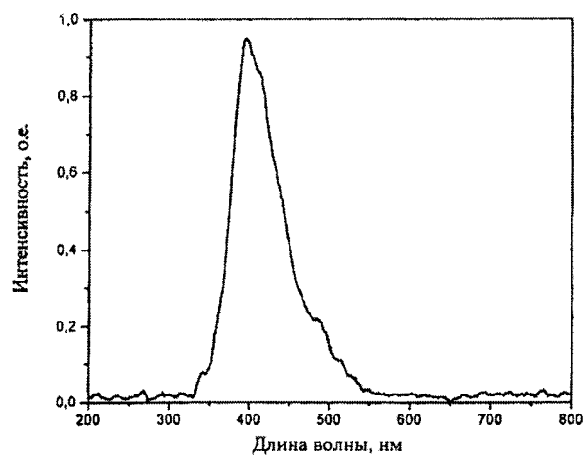
Способ получения длительного послесвечения люминофоров оптических излучателей, включающий облучение люминофора излучением рентгеновского диапазона энергий или электронами с энергией 10-300 кэВ и дозой $10\text{-}10^3$ Гр, после чего облучение прерывают, а для регенерации снижающейся со временем интенсивности люминесценции до требуемого уровня интенсивности облучение вещества люминофора ионизирующим излучением повторяют многократно, отличающийся тем, что в качестве вещества люминофора оптического излучателя выбирают наноструктурную керамику на основе $\text{Be}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})\text{O}_4$, а для возбуждения всплеск интенсивности послесвечения используют оптическую стимуляцию с длиной волны 450-500 нм, длительностью 10-60 с и мощностью излучения 1-5 мВт.



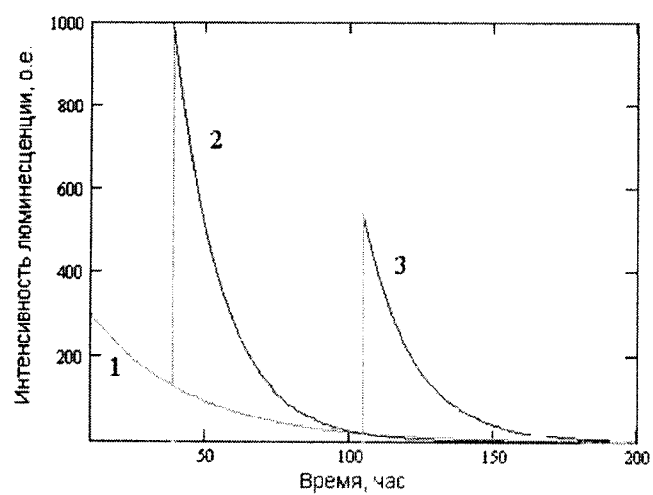
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **18.03.2011**

Дата публикации: **20.01.2012**

RU 2 399 831 C1

RU 2 399 831 C1